

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНИХ ФАКТОРІВ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ФУРФУРОЛАЦЕТОНОВИХ МОНОМЕРНИХ СИСТЕМ

Рассоха О.М.

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», м. Харків*

Технічна суміш монофурфуріліденацетона, діфурфуріліденацетона (молекули з системою подвійних зв'язків) та інших фуранових інгредієнтів випускаються хімічною промисловістю під марками фурфуролацетонів мономер ФА та ФАМ. Вони, як правило, структуруються шляхом катіонної полімеризації.

Реакційна здатність фурфуролацетонів мономерів залежить від умов проведення хімічної реакції, природи ініціатора полімеризації (зовнішній вплив) та молекулярних факторів (внутрішній вплив), наприклад, стереоелектронними ефектами мономера. Реакційна здатність фурфуролацетонів мономерів в реакціях полімеризації визначається наступними факторами: енергією спряжиння подвійних зв'язків (вуглець–вуглець; вуглець–кисень), полярністю подвійних зв'язків, ступенем екранування подвійного зв'язку полярними та неполярними замісниками.

Спряжиння подвійних зв'язків у фурфуріліденацетонах (π – π –спряжиння) призводить до стабілізації перехідного стану при приєднанні реакційних центрів до молекул мономера. За величиною енергії спряжиння фурфуріліденацетони відносяться до групи активних мономерів зі значною енергією спряжиння (про що свідчить велике значення параметра Q в схемі Алфрея–Прайса, який є резонансним параметром фуранового мономера, що відображає ступінь спряжиння замісника з реакційним центром).

При полімеризації реакційна здатність фурфуріліденацетонів суттєво залежить від полярного фактору молекулярної будови згідно з правилом Тафта–Гаммета: $\lg 1/r_1 = \rho\sigma$, де $r_1 = k_{11}/k_{12}$ – константа відносної активності фурфуріліденацетонів, що характеризує співвідношення констант швидкостей взємодії мономерів з одним реакційним центром; σ – константа замісника біля подвійного зв'язку, що обумовлює електронодонорні та електроноакцепторні властивості (між σ та параметром e в схемі Алфрея–Прайса існує кореляційна лінійна залежність); ρ – константа реакційної серії, яка пов'язана з механізмом реакції полімеризації та її чутливістю до полярного ефекту замісників в фурфуріліденацетонах.

В ДФА замісниками є 2 фурілових радикала, у МФА – фуріловий та метильний радикали $-CH_3$.

Наприклад, електронодонорний замісник $-CH_3$ підвищує електронну густину у атома вуглецю в МФА, з яким він безпосередньо пов'язаний, та призводить до зміщення p – електронів від цього атома до сусіднього атома вуглецю.